

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-255535
 (43)Date of publication of application : 10.09.2003

(51)Int.Cl. G03F 7/038
 C08G 73/10
 G03F 7/004
 G03F 7/022
 G03F 7/028
 G03F 7/037
 G03F 7/075
 G03F 7/40
 H01L 21/027
 H01L 21/312

(21)Application number : 2002-060306

(71)Applicant : HITACHI CHEMICAL DUPONT
 MICROSYSTEMS LTD

(22)Date of filing : 06.03.2002

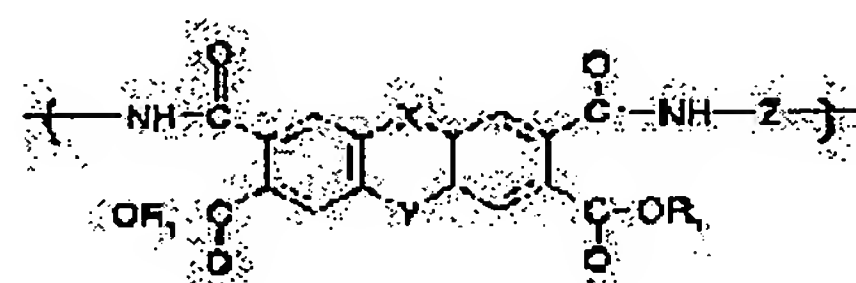
(72)Inventor : YAMAZAKI NORIYUKI
 TAGUSARI TOSHINORI
 SASAKI HAN
 UEDA ATSUSHI
 KO MASAHIKO
 SASAKI AKIHIRO
 MIYASAKA MASAHIRO

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING PATTERN AND ELECTRONIC PARTS USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive composition which exhibits good photosensitive characteristics and provides a polyimide having excellent low thermal expansion and to provide a method for producing a relief pattern using the photosensitive polymer composition which ensures high resolution and a good pattern shape, can easily be applied to a surface protective film, an interlayer insulating film or the like of a semiconductor device or the like and can achieve increase in the density and reliability of electronic parts and reduction in the size and weight of the parts.

SOLUTION: The photosensitive resin composition comprises (A) a polyimide precursor having a repeating structural unit represented by formula (1) (where X and Y are each a single bond, -O-, -CH₂-, -CO-, -Si(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C(CH₃)(CF₃)-, -Si(OCH₃)₂-, -C(OCH₃)₂-, -C(OCF₃)₂- or -C(OCH₃)(OCF₃)-, Z is a divalent organic group; and each R₁ is H, a 1-10C alkyl or a photosensitive group), (B) a sensitizer and (C) an aromatic diamine compound. A method for producing a pattern and electronic parts using the same are also provided.



(1)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-255535

(P2003-255535A)

(43)公開日 平成15年9月10日(2003.9.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 3 F 7/038	5 0 4	G 0 3 F 7/038	5 0 4 2 H 0 2 5
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 4 J 0 4 3
7/022		7/022	5 F 0 5 8
7/028		7/028	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-60306(P2002-60306)

(22)出願日 平成14年3月6日(2002.3.6)

(71)出願人 398008295

日立化成デュボンマイクロシステムズ株式
会社

東京都渋谷区渋谷三丁目10番13号

(72)発明者 山崎 範幸

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成デュボンマイクロシステムズ株式会社山
崎開発センター内

(74)代理人 100074631

弁理士 高田 幸彦

最終頁に続く

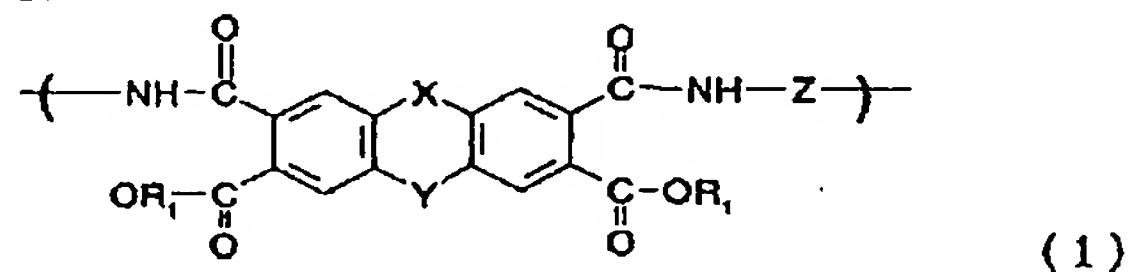
(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物、パターン製造法及びこれを用いた電子部品

(57)【要約】

【課題】本発明の感光性組成物は良好な感光特性を示し、低熱膨張性に優れたポリイミドを提供する。また、前記の感光性重合体組成物を用いたレリーフパターンの製造法は、高い解像度と良好なパターン形状が得られ、容易に半導体素子等の表面保護膜、層間絶縁膜等に適用でき、電子部品の高密度化、高信頼度化及び小型、軽量化を達成できる。

【解決手段】(A)一般式(1)

【化1】



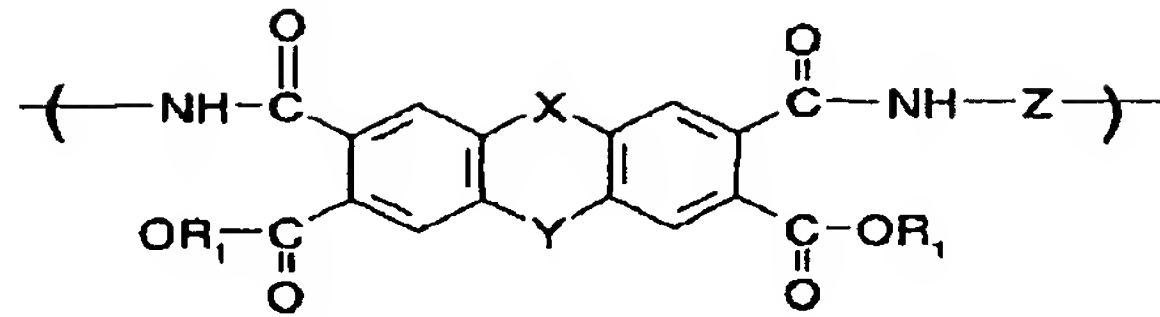
(式中、X 及び Y は 単結合、—O—、—CH₂—、
—C(=O)—、—Si(CH₃)₂—、—C(CH₃)₂—、—C(CF₃)₂—、
—C(CH₃)(CF₃)—、—Si(OCH₃)₂—、—C(OCH₃)₂—、
—C(OCF₃)₂—、—C(OCH₃)(OCF₃)—
の中のいずれかであり、Zは2価の有機基であり、R₁は

水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は感光性基を示す。)で示される繰り返し構造単位を有するポリイミド前駆体と、(B)感光剤、及び(C)芳香族ジアミン化合物を含有する感光性樹脂組成物、パターン製造法及びこれを用いた電子部品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式(1)

*【化1】



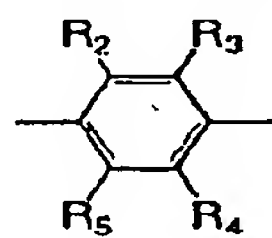
(1)

(式中、X 及び Y は 単結合、—O—、—CH₂—、—C(=O)—、—Si(CH₃)₂—、—C(CH₃)₂—、—C(CF₃)₂—、—Si(OCH₃)₂—、—C(OCH₃)₂—、—C(OCF₃)₂—、—C(OCH₃)(OCF₃)—
 の中のいずれかであり、Zは2価の有機基であり、R₁は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は感光性基を※

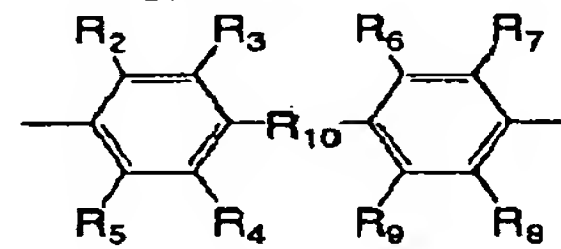
※示す。)で示される繰り返し構造単位を有するポリイミド前駆体と、(B)感光剤、及び(C)芳香族ジアミン化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】請求項1において、一般式(1)のZが、下記一般式(2)

【化2】



又は



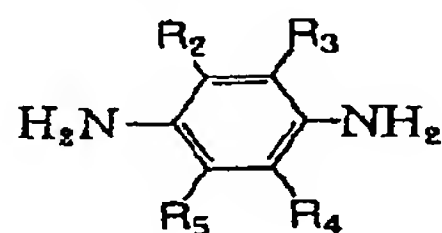
(2)

(式中、R₁₀は 単結合、—O—、—CH₂—、—S—、—S—
 O₂—の中のいずれかであり、R₂～R₉は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、—CF₃、ハロゲン原子、—COOH基、—OH基の中のいずれかを示す。)で示★

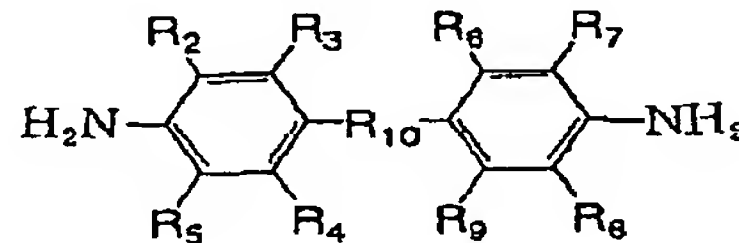
20 ★されることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項3】請求項1又は2において、(C)成分が、下記一般式(2')

【化3】



又は



(2')

(式中、R₁₀は 単結合、—O—、—CH₂—、—S—、—S—
 O₂—の中のいずれかであり、R₂～R₉は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、—CF₃、ハロゲン原子、—COOH基、—OH基の中のいずれかを示す。)で示される構造を有する芳香族ジアミン化合物であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の一般式

(1)におけるR₁の少なくとも一部が感光性基であ

り、かつ少なくとも一部が水素原子であり、R₂～R₉が水素原子又は少なくとも1個以上の—COOH基又は—OH基であることを特徴とするネガ型の感光性樹脂組成物。

【請求項5】請求項1～3のいずれかに記載の一般式

(1)におけるR₁の少なくとも一部が炭素数1～10のアルキル基であり、かつ少なくとも一部が水素原子であるか、R₂～R₉の少なくとも1つ以上がCOOH基又はOH基であることを特徴とするポジ型の感光性樹脂組成物。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像液を用いて現像する工程及び加熱処理する工程を含むことを特徴とするポリイミドパターンの製造

法。

30 【請求項7】請求項6に記載の製造法により得られるポリイミドパターンを表面保護膜、又は層間絶縁膜として有することを特徴とする電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、i線透過性に優れ、かつ低応力の塗膜を与えるポリマー前駆体を用いた感光性樹脂組成物に関する。また、該感光性樹脂組成物を加熱処理するポリイミドパターンの製造法及び得られるポリイミドパターンを表面保護膜、層間絶縁膜等に適用した電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体集積素子やプリント基板への回路パターンの形成は、耐熱性及び可撓性に優れたポリイミド系材料を用いて、基板表面へのレジスト材の造膜、所定箇所の露光及び現像、エッチング等による不要箇所の除去、基板表面の洗浄作業等の煩雑で多岐にわたる工程を経て行われる。このため、信頼性の向上、生産性合理化の観点から工程の簡略化が望まれている。特に、露光及び現像によるパターン形成後も必要な部分のレジストを絶縁材料として用いることにより、エッチング等によ

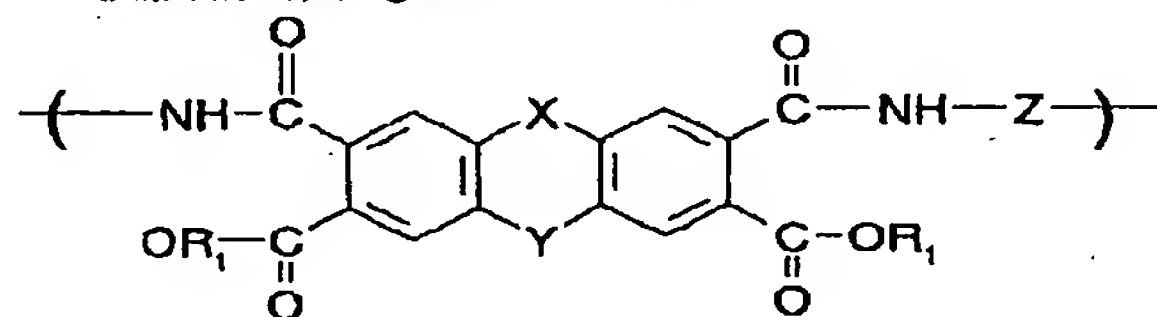
る不要箇所の除去工程を省略できる耐熱感光材料が検討されている。

【0003】該耐熱感光材料として、例えば、感光性ポリイミド、環化ポリブタジエン等が提案されている。特に感光性ポリイミドは耐熱性、可撓性に優れ、高純度化が容易なことから注目されている。該感光性ポリイミドとしては、特公昭49-17374号公報にポリイミド前駆体と重クロム酸塩からなる系の開示がある。しかし、この材料は保存安定性に欠け、ポリイミド中にクロムイオンが残存する等の課題がある。

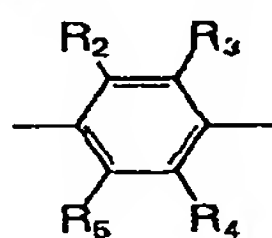
【0004】また、特開昭54-109828号公報にはポリイミド前駆体に感光基を有する化合物を混合する方法、特開昭56-24343号公報及び特開昭60-100143号公報にはポリイミド前駆体中の官能基と感光基を有する化合物の官能基とを反応させる方法が提案されている。しかし、これらの感光性ポリイミド前駆体の基本骨格は耐熱性、機械特性に優れた芳香族系モノマを用いるため、ポリイミド前駆体自体の紫外光領域での光透過率が低く、露光部で効果的に光化学反応を起こすことができず、パターン形状が劣る問題があった。

【0005】また、半導体素子の高集積度化に伴い、加工ルールが益々小さくなり、感光材料にはより高い解像度が求められている。そのため、露光機はこれまで用いられてきたコンタクト/プロキシミティ露光機に替わって、ミラープロジェクション（1：1投影露光機）、或いはステッパ（縮小投影露光機）が用いられるようになっている。前記のステッパは超高圧水銀灯の可視光（波長：435nm）を使ったg線ステッパが主流であったが、近年のさらなる加工ルールの微細化に対応するために、波長の短いi線ステッパ（波長：365nm）の採用が検討されている。

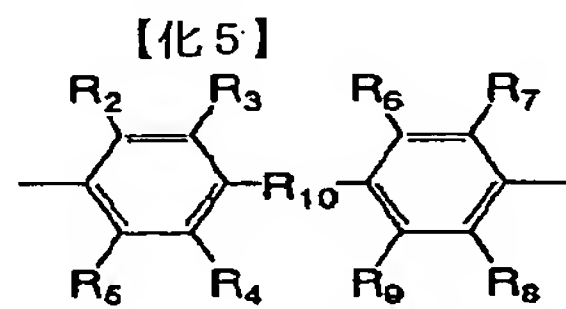
【0006】しかし、コンタクト/プロキシミティ露光機、ミラープロジェクション投影露光機、g線ステッパ*



（式中、X及びYは単結合、—O—、—CH₂—、—C(=O)—、—Si(CH₃)₂—、—C(CH₃)₂—、—C(CF₃)₂—、—Si(OCH₃)₂—、—C(OCH₃)₂—、—C(OCF₃)₂—、—C(OCH₃)(OCF₃)—の中のいずれかであり、Zは2価の有機基であり、R₁は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は感光性基を



又は



(2)

*用の従来の感光性ポリイミドは透明性が低く、特にi線での光透過率は極めて小さいためi線ステッパでは実用的なパターンが得られない。また、リードオンチップ

(LOC)型の高密度実装方式の表面保護用ポリイミド膜には厚膜化が求められており、該厚膜領域でもi線透過率が高く、i線ステッパにより良好なポリイミドパターンの得られる感光性ポリイミドが求められている。

【0007】また、シリコンウエハ基板の径の拡大に伴い、シリコンウエハと表面保護用ポリイミド膜との熱膨張係数差でシリコンウエハの反りが大きくなる問題がある。そのため、低熱膨張性を有する感光性ポリイミドが求められている。一般に分子構造を剛直にすることにより低熱膨張性は達成できるが、その反面i線はほとんど透過しないため感光特性が低下する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】請求項1～3に記載の発明は、良好な感光特性とイミド化後の低熱膨張性を両立する感光性樹脂組成物を提供する。請求項4に記載の発明は、請求項1～3記載の特徴を有する溶剤現像又はアルカリ現像可能なネガ型感光性樹脂組成物を提供する。請求項5に記載の発明は、請求項1～3記載の特徴を有するアルカリ現像可能なポジ型感光性樹脂組成物を提供する。請求項6に記載の発明は、前記記載の感光性樹脂組成物を用いることにより低熱膨張性に優れたポリイミドパターンの製造法に関する。請求項7に記載の発明は、ポリイミド膜形成後の残留応力が極めて小さい電子部品を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は以下のとおりである。

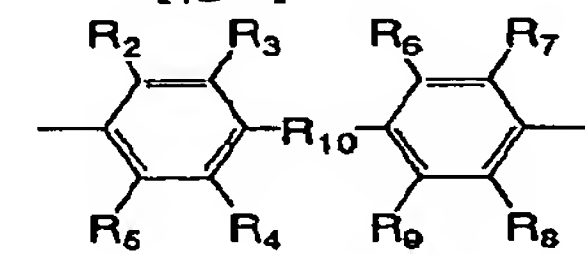
[1] (A) 一般式(1)

【化4】

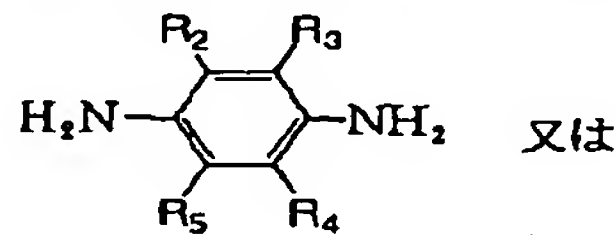
40 示す。)で示される繰り返し構造単位を有するポリイミド前駆体と、(B)感光剤、及び(C)芳香族ジアミン化合物を含有する感光性樹脂組成物に関する。

【0010】[2] 請求項1において、一般式(1)のZが、下記一般式(2)

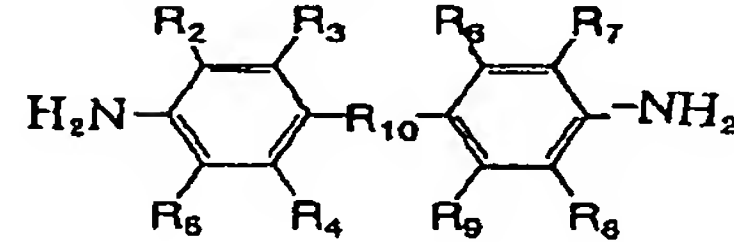
【化5】



(式中、 R_{10} は 単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-S-$ 、 $-S$
 O_2- の中のいずれかであり、 $R_2 \sim R_9$ は水素原子、
 炭素数1～10のアルキル基、 $-CF_3$ 、ハロゲン原子、
 $-COOH$ 基、 $-OH$ 基の中のいずれかを示す。)で示*



又は



(2')

(式中、 R_{10} は 単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-S-$ 、 $-S$
 O_2- の中のいずれかであり、 $R_2 \sim R_9$ は水素原子、
 炭素数1～10のアルキル基、 $-CF_3$ 、ハロゲン原子、
 $-COOH$ 基、 $-OH$ 基の中のいずれかを示す。)で示
 される構造を有する芳香族ジアミン化合物である感光性
 樹脂組成物に関する。

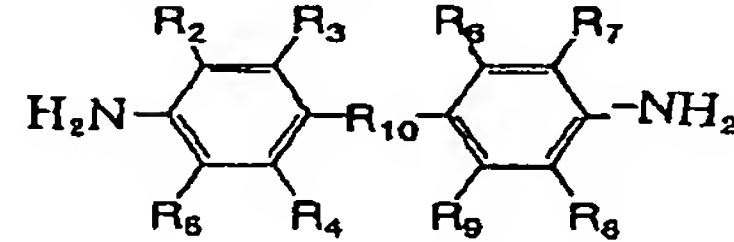
【0012】[4] 請求項1～3のいずれかに記載の
 一般式(1)における R_1 の少なくとも一部が感光性基
 であり、かつ少なくとも一部が水素原子であり、 $R_2 \sim$
 R_9 が水素原子又は少なくとも1個以上の $-COOH$ 基
 又は $-OH$ 基であるネガ型の感光性樹脂組成物に關す
 る。

【5】 請求項1～3のいずれかに記載の一般式(1)
 における R_1 の少なくとも一部が炭素数1～10のアルキ

*される感光性樹脂組成物に関する。

【0011】[3] 請求項1又は2において、(c)
 成分が、下記一般式(2')

【化6】



(2')

10 ※ル基であり、かつ少なくとも一部が水素原子であるか、
 $R_2 \sim R_9$ の少なくとも1つ以上が $-COOH$ 基又は $-O$
 H 基であるポジ型の感光性樹脂組成物に関する。

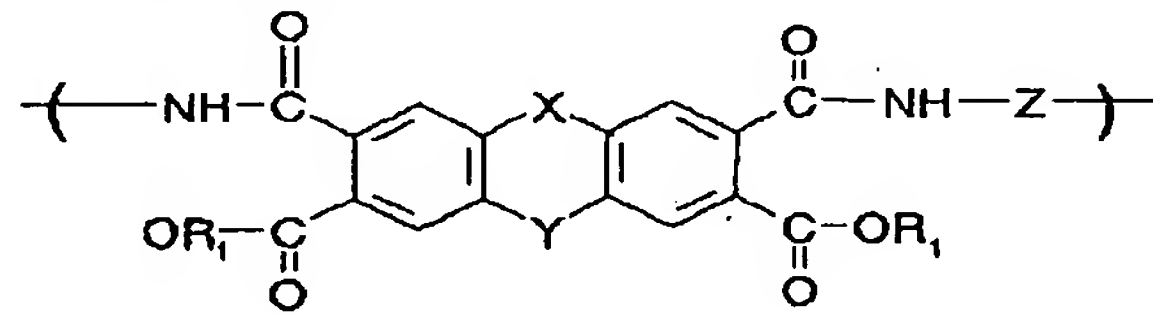
【6】 請求項1～5のいずれかに記載の感光性樹脂組
 成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工
 程、現像液を用いて現像する工程及び加熱処理する工
 程を含むポリイミドパターンの製造法に関する。

【7】 請求項6に記載の製造法により得られるポリイ
 ミドパターンを表面保護膜、又は層間絶縁膜として有す
 る電子部品に関する。

20 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の感光性樹脂組成物に用い
 られるポリイミド前駆体は、一般式(1)

【化7】

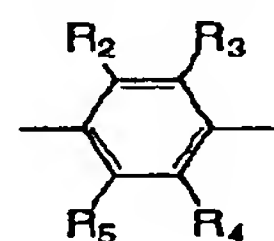


(1)

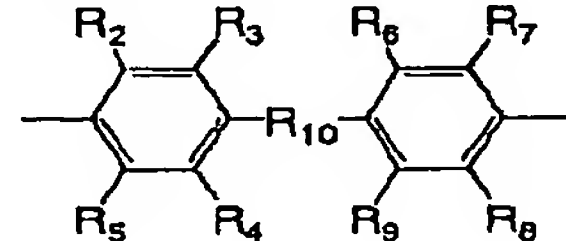
(式中、 X 及び Y は 単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、
 $-C(O)-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、
 $-C(CH_3)(CF_3)-$ 、 $-Si(OCH_3)_2-$ 、 $-C(OCH_3)_2-$ 、
 $-C(OCF_3)_2-$ 、 $-C(OCH_3)(OCF_3)-$
 の中のいずれかであり、 Z は2価の有機基であり、 R_1 は ★

30 ★水素原子と炭素数1～10のアルキル基又は感光性基を
 示す。)で示される繰り返し構造単位を有する。また、
 Z は2価の有機基が好ましいが、下記構造

【化8】



又は



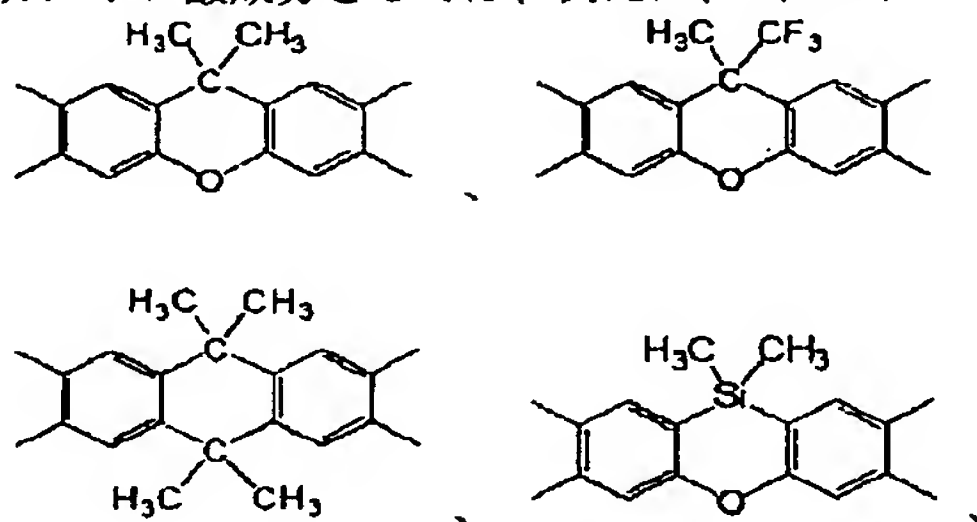
(2)

(式中、 R_{10} は 単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-S-$ 、 $-S$
 O_2- の中のいずれかであり、 $R_2 \sim R_9$ は水素原子、
 炭素数1～10のアルキル基、 $-CF_3$ 、ハロゲン原子、
 $-COOH$ 基、 $-OH$ 基の中のいずれかを示す。)で示
 される構造単位を有することが好ましい。前記、一般式
 (1)の X 及び Y は、高i線透過性を発現するためには
 単結合以外の結合がより好ましい。また、 R_{10} は低熱
 膨張性の点から単結合がより好ましい。前記の感光性樹
 脂組成物がネガ型の感光性樹脂組成物である場合、有機
 溶剤現像ではパターン性の点から少なくとも50モル%
 以上、好ましくは70モル%以上の R_1 は感光性基が好

40 ましく、アルカリ現像では、少なくとも一部（好ましく
 は30モル%以上）の R_1 は水素原子であるか、又は R_2
 $\sim R_9$ は少なくとも1個以上の $-COOH$ 基、又は
 $-OH$ 基が好ましい。前記の感光性樹脂組成物がポジ型
 の感光性樹脂組成物の場合はアルカリ水溶液に対する溶
 解性の点で R_1 はの少なくとも一部がアルキル基で、残部
 が水素原子であるか、 R_1 の少なくとも70モル%以上が
 アルキル基であり、 $R_2 \sim R_9$ の内で少なくとも1個
 以上が $-COOH$ 基、又は $-OH$ 基が好ましい。

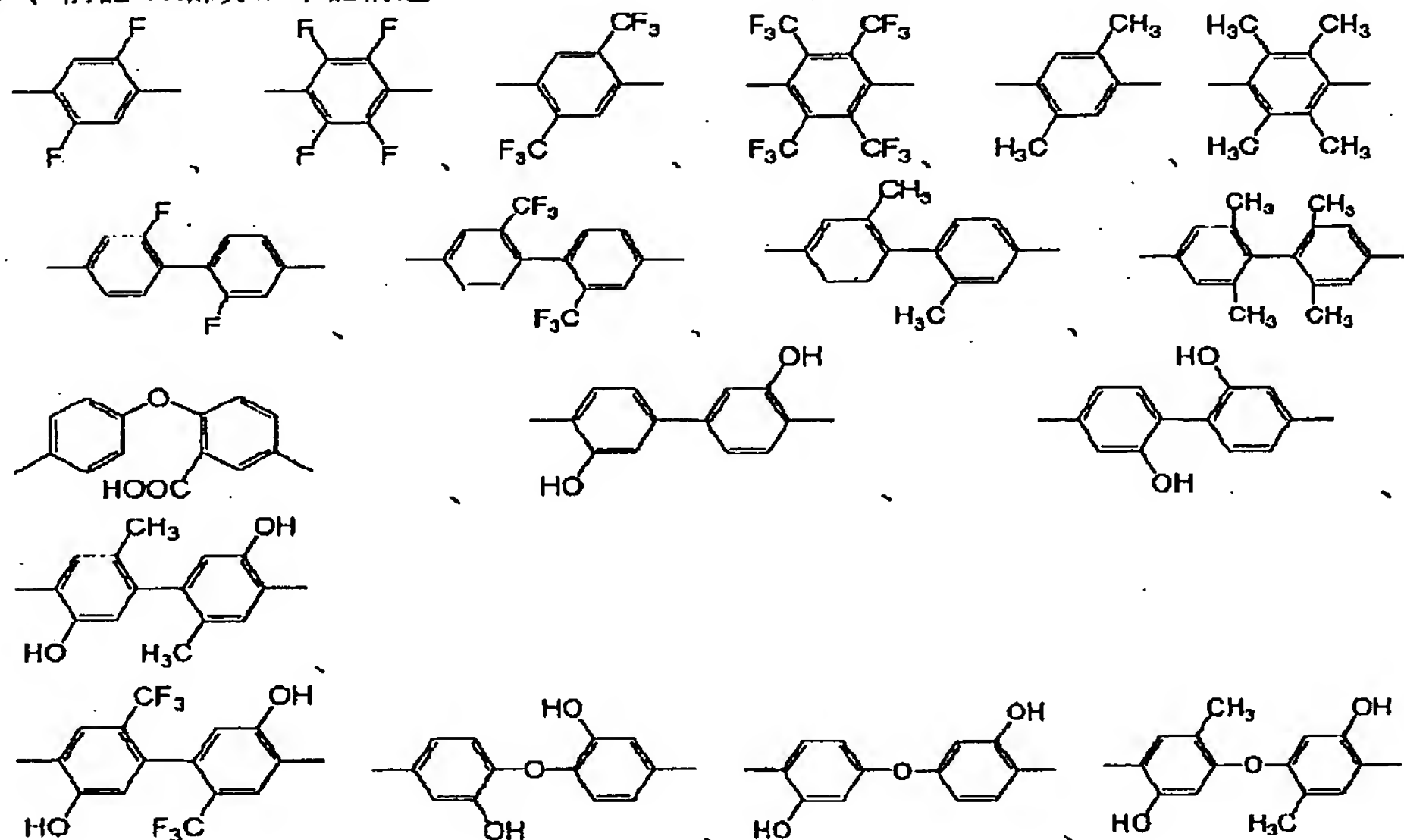
【0014】本発明のポリイミド前駆体は、テトラカル
 50 ボン酸又はその誘導体とジアミンとを、必要に応じて用

いる有機溶媒中で反応させることにより合成できる。前記のテトラカルボン酸成分としては、例えば、(HOO C) *



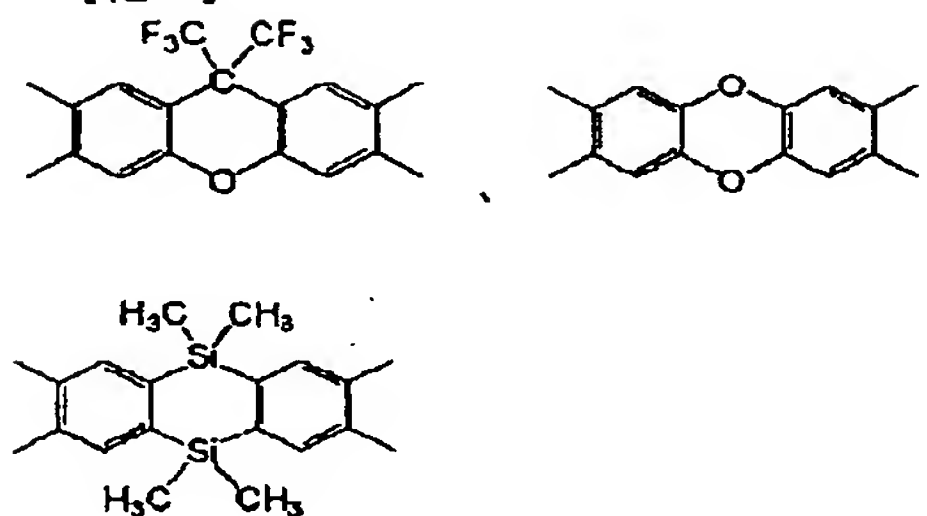
等の構造を有するものが挙げられる。

【0015】i線透過率、低応力性及び耐熱性等を低下させない程度に上記以外のテトラカルボン酸又はその誘導体を使用することができる。例えば、オキシジフタル酸、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、スルホニルジフタル酸、m-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、p-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス {4'- (2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス {4'- (2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} プロパン、前記のA部分が下記構造

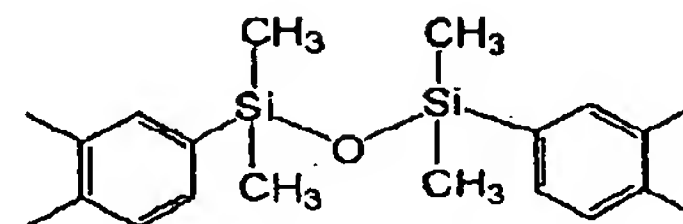


*2 - A - (COOH)₂ のA部分として

【化9】



【化10】

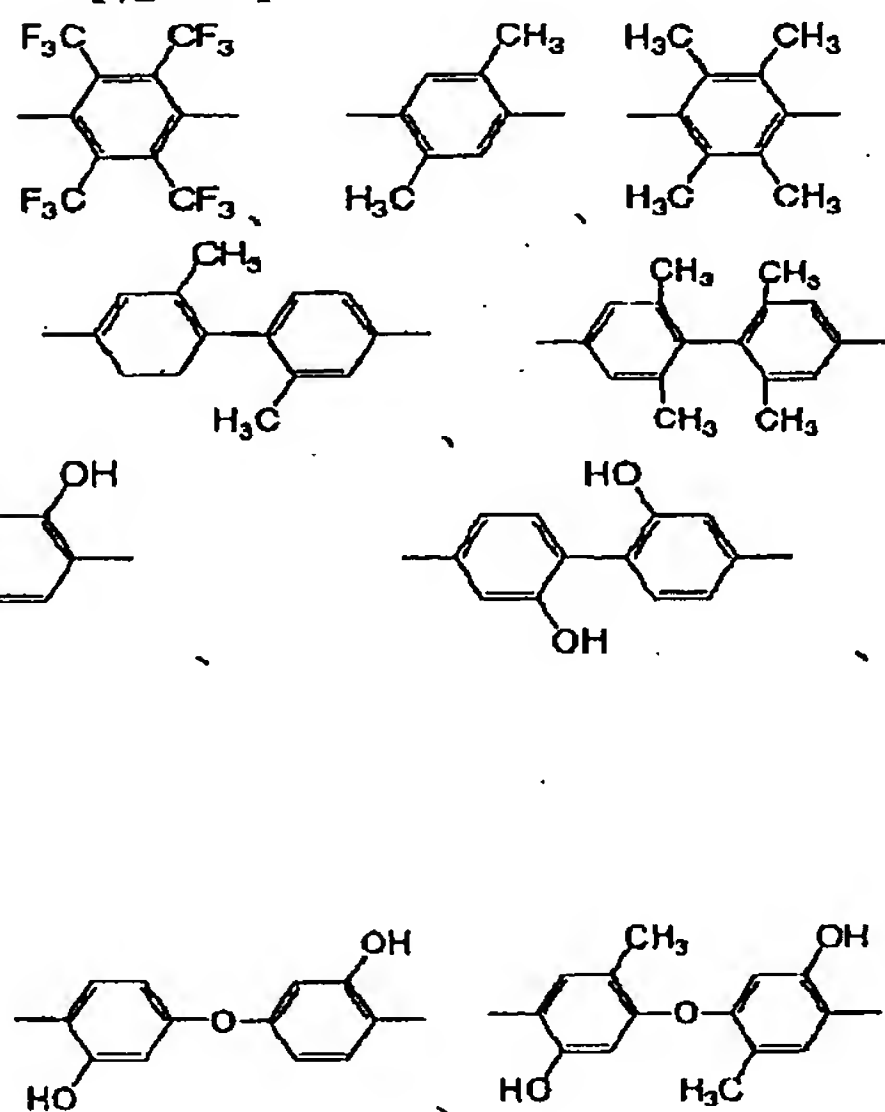


で示すテトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸等が挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

20 【0016】テトラカルボン酸の誘導体としては、例えば、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸塩化物等が挙げられる。ジアミンの反応の相手としては、反応性等の点から、ポリアミド酸を合成する場合はテトラカルボン酸二無水物が好ましく、ポリアミド酸エステルを合成する場合はテトラカルボン酸塩化物が好ましい。

【0017】本発明の前記一般式(2)で示される構造を有するポリイミド前駆体の原料として用いられるジアミン及び(C)成分として、組成物中にそのまま用いられる前記一般式(2')で示される芳香族ジアミン化合物としては、例えば、H₂N - B - NH₂ のB部分として

【化11】



等が挙げられる。一般式(1)で示されるポリイミド前駆体の材料となる時アミン化合物として、i線透過率、低応力性及び耐熱性等を低下させない程度に上記以外のジアミン化合物を使用できる。

【0018】一般式(1)の構造に含有される芳香族ジアミン化合物以外のジアミンとしては、特に制限はなく、例えば、4, 4'- (又は3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'- (又は3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルメタン、4, 4'- (又は3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'- (又は3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルスルフィド、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-トリジン、o-トリジンスルホン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、ビス{4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス{4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス{4-(3'-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン等が挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

【0019】また、ジアミノポリシロキサン等の脂肪族ジアミンを使用することもできる。

【0020】また、(C)成分の芳香族ジアミン化合物としては、前記ポリイミド前駆体に使用可能なジアミン化合物を用いることができ、これらは、i線透過率、低応力性、耐熱性等を低下させないものを選択することが好ましい。また、これらはポリイミド前駆体に使用しているジアミンと同じでも、異なっても良く、単独又は2種類以上を組み合わせ使用できる。(C)成分のジアミン化合物の使用量は一般式(1)のポリイミド前駆体100重量部に対して1~30重量部が好ましく、1~10重量部がより好ましい。この使用量が30重量部を越えるとi線透過率が低下する傾向があり、1重量部未満では低応力性が劣る傾向にある。

【0021】前記反応に使用する有機溶媒としては、生成するポリイミド前駆体を完全に溶解する極性溶媒が好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサ

メチルリン酸トリアミド、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。

【0022】また、この極性溶媒以外にケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類等も使用することができ、例えば、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

【0023】本発明の感光性樹脂組成物に用いるポリイミド前駆体は、前記ポリマー前駆体に感光性を付与することにより得られる。感光性を付与する方法としては、一般にネガ型とポジ型で異なり、例えば、ポリマー前駆体の側鎖(例えば、カルボキシル基、水酸基等)に共有結合によりアクリル系の基を導入する方法(ネガ型)、ポリイミド前駆体のカルボキシル基にアミノ基を有するアクリル化合物をイオン結合で導入する方法(ネガ型)、ポリイミド前駆体と反応性のモノマ、光酸発生剤及び光塩基発生剤等の感光性付与剤を混合する(ポジ型、ネガ型)等の既知の方法が挙げられる。

【0024】本発明におけるネガ型の感光性樹脂組成物における感光性基は前記テトラカルボン酸二無水物残基に光重合性基(好ましくは、α, β-不飽和炭素二重結合)を有するアルコール化合物を反応させることにより導入する。該光重合性基を有するアルコール化合物としては、例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

【0025】また、本発明のネガ型の感光性樹脂組成物は(B)感光剤として、一般に光重合開始剤を含有することができる。該光重合開始剤としては、例えば、ミヒラーズケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-tert-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ベンジル、ジフェニルジスルフィド、フェナンスレンキノン、2-イソプロピルチ

オキサントン、リボフラビンテトラブチレート、2, 6-ビス (p-ジエチルアミノベンザル) -4-メチル-4-アザシクロヘキサノン、N-エチル-N-(p-クロロフェニル) グリシン、N-フェニルジエタノールアミン、2-(o-エトキシカルボニル) オキシイミノ-1, 3-ジフェニルプロパンジオン、1-フェニル-2-(o-エトキシカルボニル) オキシイミノプロパン-1-オン、3, 3, 4, 4-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3-カルボニルビス (7-ジエチルアミノクマリン)、ビス (シクロペンタジエニル) -ビス- [2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル) フェニル] チタン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

【0026】光重合開始剤の使用量は、一般式(1)のポリイミド前駆体100重量部に対して、0.01~30重量部が好ましく、0.05~10重量部がより好ましい。この使用量が、0.01重量部未満では光感度が劣る傾向があり、30重量部を超えるとフィルムの機械特性が劣る傾向がある。

【0027】また、本発明のネガ型の感光性樹脂組成物は付加重合性化合物を含有することができる。付加重合性化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、スチレン、ジビニルベンゼン、4-ビニルトルエン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1, 3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1, 3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

【0028】付加重合性化合物の使用量は、一般式

(1) で表される繰り返し構造単位を含むポリイミド前駆体100重量部に対して1~200重量部とすることが好ましい。この使用量が、1重量部未満では現像液へ

の溶解性も含んだ感光特性が劣る傾向があり、200重量部を超えるとフィルムの機械特性が劣る傾向がある。

【0029】また、本発明のネガ型感光性樹脂組成物はアジド化合物を含有することができる。

【0030】アジド化合物の使用量は、一般式(1)で表される繰り返し構造単位を含むポリイミド前駆体100重量部に対して、0.01~30重量部とすることが好ましく、0.05~10重量部とすることがより好ましい。この使用量が、0.01重量部未満では光感度が劣る傾向があり、30重量部を超えるとフィルムの機械特性が劣る傾向がある。

【0031】また、本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、保存時の安定性を高めるためにラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤を含有することができる。ラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、ジフェニル-p-ベンゾキノン、ベンゾキノン、ハイドロキノン、ピロガロール、フェノチアジン、レソルシノール、オルトジニトロベンゼン、パラジニトロベンゼン、メタジニトロベンゼン、フェナントラキノン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、クペロン、フェノチアジン、2, 5-トルキノン、タンニン酸、パラベンジルアミノフェノール、ニトロソアミン類等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0032】ラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤の使用量は、一般式(1)で示される繰り返し構造単位を含むポリイミド前駆体100重量部に対して、0.01~30重量部とすることが好ましく、0.05~10重量部とすることがより好ましい。この使用量が、0.01重量部未満であると保存時の安定性が劣る傾向があり、30重量部を超えると光感度及びフィルムの機械特性が劣る傾向がある。

【0033】一方、ポジ型の感光性樹脂組成物を製造する場合、一般に、ポリイミド前駆体として、塩基性水溶液に可溶性の基、たとえば、カルボキシル基やフェノール性水酸基を有するものを用い、これと共に、(B)感光剤として、光により酸を発生する化合物を用いることが好ましい。光により酸を発生する化合物は、酸を発生させ、光の照射部の現像液(アルカリ水溶液)への可溶性を増大させる機能を有するものである。その種類としては、o-キノンジアジド化合物、アリルジアゾニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩などが挙げられ、特に制限はないが、o-キノンジアジド化合物が感度が高く好ましいものとして挙げられる。o-キノンジアジド化合物は、例えば、o-キノンジアジドスルホニルクロリド類とヒドロキシ化合物、アミノ化合物などとを脱塩酸性触媒の存在下で縮合反応させることで得られる。光により酸を発生する化合物は、現像後の膜厚及び感度の点から、ポリイミド前駆体10

0重量部に対して、好ましくは5～100重量部、より好ましくは10～40重量部用いられる。

【0034】本発明の感光性樹脂組成物は、前記ポリイミド前駆体及びそのほかの成分を溶剤に溶解して、溶液状態で得ることができる。前記溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等の非プロトン性極性溶剤が単独で又は2種以上併用して用いられる。

【0035】本発明の感光性樹脂組成物は、硬化膜の基板との接着性を高めるために、さらに有機シラン化合物、アルミキレート化合物、ケイ素含有ポリアミド酸などを含むことができる。有機シラン化合物としては、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。アルミキレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム、アセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレートなどが挙げられる。

【0036】本発明の感光性樹脂組成物は、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、回転塗布法等によってシリコンウエハ、金属基板、セラミック基板等の基材上に塗布され、溶剤の大部分を加熱乾燥することにより粘着性のない塗膜とすることができる。この塗膜の膜厚は特に制限はないが、回路特性等の点から、4～50μmが好ましく、6～40μmがより好ましく、10～30μmが特に好ましく、10～20μmが極めて好ましい。この塗膜上に、所望のパターンが描かれたマスクを通して活性光線又は化学線を照射する等してパターン状に露光後、ネガ型の場合は未露光部をまたポジ型の場合は露光部を適当な現像液で現像して溶解し、除去することにより、所望のレリーフパターンを得ることができる。

【0037】本発明の感光性樹脂組成物は、i-線ステッパ用に好ましいものであるが、照射する活性光線又は化学線としては、i-線ステッパ以外に、例えば、超高圧水銀灯を用いるコンタクト/プロキシミティ露光機、ミラープロジェクション露光機、g-線ステッパ、その他の紫外線、可視光源、X線、電子線等も使用できる。

【0038】現像液としては、例えば、塩基性溶液(水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、トリエタノールアミン水溶液等)が挙げられる。現像後は必要に応じて水又は貧溶媒でリンスを行いパターンを安定化することが好ましい。また、レリーフパターンを加熱することにより高耐熱性のポリイミドパターンを形成できる。前記の加熱温度は、150～500℃が好ましく、200～400℃がより好ましい。この加熱温度が150℃未満

であるとポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向があり、500℃を超えるとポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。また、この時の加熱時間は、0.05～10時間が好ましい。この加熱時間が、0.05時間未満であるとポリイミド(そのまま)の機械特性及び熱特性が低下し、10時間を超えるとポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。

【0039】上記で得られたポリイミドパターンは、半導体用表面保護膜、多層配線板の層間絶縁膜等に使用できる。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて説明する。

[実施例1] 攪拌機、温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、9,9-ジメチル-2,3,6,7-キサンテンテトラカルボン酸二無水物 12.26g(0.035モル)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン 0.16g(0.001モル)、ヒドロキシメタアクリレート 9.11g(0.07モル)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 77.4gを仕込み、60℃で6時間攪拌し反応させて、9,9-ジメチル-2,3,6,7-キサンテンテトラカルボン酸ジヒドロキシメタアクリレートエステル(DMAc溶液(α))を得た。

【0041】次いで、攪拌機、温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、4,4-ジアミノ-2,2-ジメチルビフェニル 5.94g(0.028モル)、ピリジン 12.18g(0.15モル)、DMAc 77.4gを仕込み、室温で溶解させ、4,4-ジアミノ-2,2-ジメチルビフェニルのDMAc溶液を得た(β)。

【0042】次いで、9,9-ジメチル-2,3,6,7-キサンテンテトラカルボン酸ジヒドロキシメタアクリレートエステル(DMAc溶液(α))のフラスコを0℃に冷却した後、塩化チオニル 9.16g(0.077モル)を滴下して30分間反応させて、9,9-ジメチル-2,3,6,7-キサンテンテトラカルボン酸ジヒドロキシメタアクリレートエステルジクロリドの溶液(γ)を得た。

【0043】次いで、9,9-ジメチル-2,3,6,7-キサンテンテトラカルボン酸ジヒドロキシメタアクリレートエステルジクロリドの溶液(γ)に温度を0～10℃に保ちながら、4,4-ジアミノ-2,2-ジメチルビフェニルのDMAc溶液を20分間で滴下した後、室温にして1時間攪拌を続ける。溶液を1.5Lの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリアミド酸エステル(δ)を得た。

【0044】得られたポリアミド酸エステル(δ) 10.00g、ミヒラクトン 100mg、1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパントリオール-2-(α-エトキシカルボニル)オキシム 200mg、及び4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル 1.0gをγ-ブチロラクトン

(γ -BL) 40 gに溶解し、ネガ型の感光性樹脂組成物とした。

【0045】得られたネガ型の感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウエハ上に回転塗布し、ホットプレート上100℃で150秒加熱乾燥を行い、12 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ(株式会社日立製作所製)を用い、レティクルを介し、50~500 mJ/cm²の露光をした。次いで、 γ -ブチロラク톤を主成分とする現像液にて80秒間パドル現像を行い、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートにてリンスしてレリーフパターンを得た。パターン観察により、解像度は5 μ m、適正露光量は200 mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は92%であった。得られたレリーフパターンを窒素雰囲気下400℃で1時間加熱処理したところ、ポリイミド膜のパターンを得られた。また、残留応力は5インチウエハ上にポリイミド膜を形成し、テンコール株式会社製応力測定装置(FLEX-2320型)で測定した結果、8 MPaであった。

【0046】[実施例2] 実施例1で得られたポリアミド酸エステル(δ) 10.00 g、ミヒラケトン100 mg、1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパントリオン-2-(σ -エトキシカルボニル)オキシム200 mg、及びp-フェニレンジアミン0.6 gを γ -ブチロラク톤(γ -BL) 40 gに溶解し、ネガ型の感光性樹脂組成物とした。得られたネガ型の感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウエハ上に回転塗布し、ホットプレート上100℃で150秒加熱乾燥を行い、11.5 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ(株式会社日立製作所製)を用い、レティクルを介し、50~500 mJ/cm²の露光をした。次いで、 γ -ブチロラク톤を主成分とする現像液にて70秒間パドル現像を行い、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートにてリンスしてレリーフパターンを得た。パターン観察により、解像度は6 μ m、適正露光量は180 mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は90%であった。得られたレリーフパターンを窒素雰囲気下400℃で1時間加熱処理したところ、ポリイミド膜のパターンを得られた。また、残留応力は5インチウエハ上にポリイミド膜を形成し、テンコール株式会社製応力測定装置(FLEX-2320型)で測定した結果、10 MPaであった。

【0047】[実施例3] 攪拌機及び温度計を備えた100 mlのフラスコに、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル5.75 g(0.027モル)及びN,N'-ジメチルアセトアミド(DMAc) 117.9 gを加え、室温で攪拌溶解し、この溶液に9,9'-ジメチル-2,3,6,7-キサンテンテトラカルボン酸二無水物10.0 g(0.029モル)を添加し、30時間攪拌し、粘稠なポリイミド前駆体の溶液を得た。さらに、この溶液

を、70℃で5時間加熱し、粘度を80ポイズ(固形分25重量%)に調節し、ポリイミド前駆体の溶液とした。このポリイミド前駆体溶液に液温が40℃を越えないように無水トリフルオロ酢酸13.2 g(0.063モル)を滴下し、数時間攪拌した。その後この溶液にn-ブチルアルコール4.23 g(0.057モル)を加え、ポリアミド酸部分エステルとした。この溶液を水で再沈した後、真空乾燥させ、ポリマを得た。得られたポリアミド酸部分エステル10.0 gと2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノ-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物2.0 g、及び4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル1.0 gを γ -ブチロラク톤35 gに溶解させ、ポジ型の感光性樹脂組成物を得た。得られたポジ型の感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウエハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で180秒加熱乾燥を行い、11.0 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ(株式会社日立製作所製)を用い、レティクルを介し、50~500 mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし70秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察により、解像度は10 μ m、適正露光量は600 mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は75%であった。得られたレリーフパターンを窒素雰囲気下400℃で1時間加熱処理したところ、ポリイミド膜のパターンを得られた。また、残留応力は5インチウエハ上にポリイミド膜を形成し、テンコール株式会社製応力測定装置(FLEX-2320型)で測定した結果、11 MPaであった。

【0048】[比較例1] 実施例1で得られたポリアミド酸エステル10.0 g、ミヒラケトン100 mg、1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパントリオン-2-(σ -エトキシカルボニル)オキシム200 mgを γ -ブチロラク톤(γ -BL) 40 gに溶解しネガ型の感光性樹脂組成物とした。得られたネガ型の感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウエハ上に回転塗布し、ホットプレート上100℃で150秒加熱乾燥を行い、11.5 μ mの塗膜を得た。この塗膜にi線ステッパ(株式会社日立製作所製)を用い、レティクルを介し、50~500 mJ/cm²の露光をした。次いで、 γ -ブチロラク톤を主成分とする現像液にて100秒間パドル現像を行い、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートにてリンスしてレリーフパターンを得た。パターン観察により、解像度は5 μ m、適正露光量は160 mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は92%であった。得られたレリーフパターンを窒素雰囲気下400℃で1時間加熱処理したところ、ポリイミド膜のパターンを得られた。また、残留応力は5インチウエハ上にポリイミド膜を形成し、テンコール株式会社製応力

測定装置（FLX-2320型）で測定した結果、17.0MPaであった。

【0049】【比較例2】実施例3で得られたポリアミド酸部分エステル10.0gと2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物2.0gをγ-ブチロラクトン35gに溶解させ、ポジ型の感光性樹脂組成物を得た。得られたポジ型の感光性樹脂組成物をスピナーを使用してシリコンウエハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で180秒加熱乾燥を行い、11.5μmの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ（株式会社日立製作所製）を用い、レティクルを介し、50~1000mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし80秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察により、解像度は10μm、適正

露光量は500mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は75%であった。得られたレリーフパターンを窒素雰囲気下400℃で1時間加熱処理したところ、ポリイミド膜のパターンを得られた。また、残留応力は5インチウエハ上にポリイミド膜を形成し、テンコール株式会社製応力測定装置（FLX-2320型）で測定した結果、21MPaであった。

【0050】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は良好な感光特性を示し、低熱膨張性に優れたポリイミドを提供できる。また、前記の感光性樹脂組成物を用いたレリーフパターンの製造法は、高い解像度と良好なパターン形状が得られ、低熱膨張性に優れたパターンが得られるため容易に半導体素子、回路基板等の表面保護膜、層間絶縁膜等に適用できる。本発明の表面保護膜、層間絶縁膜を用いた電子部品は高密度化、高信頼度化及び小型、軽量化を達成できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコード (参考)

G 0 3 F 7/037

5 0 1

G 0 3 F 7/037

5 0 1

7/075

5 1 1

7/075

5 1 1

5 2 1

5 2 1

7/40

5 0 1

7/40

5 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/312

B

21/312

D

21/30

5 0 2 R

(72) 発明者 田鎖 寿紀

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センター内

(72) 発明者 宮坂 昌宏

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 佐々木 範

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センター内

(72) 発明者 上田 篤

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センター内

(72) 発明者 廣 昌彦

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 佐々木 顕浩

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA10 AB15 AB16
AC01 AD01 AD03 BC32 BC42
BC69 BC77 BE01 BE07 CA01
CA27 CB25 CC20 FA03 FA15
FA17 FA29
2H096 AA25 AA26 BA06 BA20 EA02
GA03 GA08 HA01 JA04
4J043 PA02 PA19 QB15 QB23 QB26
QB31 RA35 SA43 SA44 SA54
SA62 SA71 SB01 SB02 TA14
TA22 TA27 TB01 TB02 UA121
UA131 UA151 UA222 UA232
UA422 UA612 UA622 UA632
UA662 UB011 UB121 UB131
UB281 UB301 UB351 VA011
VA021 VA041 VA051 VA061
VA081 VA091 VA101 XA15
XA16 XA19 ZB22
5F058 AC04 AC07 AF04 AG01 AH02
AH03